



Francesca Pagnanelli, Pietro Altimari, Pier Giorgio Schiavi
 Gruppo di ricerca di Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici
 Dipartimento di Chimica
 Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
francesca.pagnanelli@uniroma1.it

SVILUPPO DI PROCESSO PER BATTERIE LI-IONE A FINE VITA

I processi idrometallurgici sono un'alternativa sostenibile per il trattamento di batterie Li-ione a fine vita come risorsa di materie prime critiche per l'emergente settore manifatturiero europeo delle batterie. In termini di sviluppo di processo, la chiave per lo sfruttamento sostenibile di tali rifiuti è quella di "assecondarne" l'eterogeneità chimica e produrre nuovi materiali ad alto valore.

La diffusione su scala mondiale del mercato dell'elettronica di largo consumo avvenuta negli ultimi vent'anni ha determinato un aumento continuo dell'utilizzo di batterie. I dati Eurostat mostrano che nel 2018 sono state immesse sul mercato europeo circa 200.000 t di batterie portatili. Tale crescita è stata ulteriormente incentivata dalla spinta di settori emergenti quali la mobilità elettrica e i sistemi stazionari di accumulo da associare alla produzione di energia da fonti rinnovabili per natura intermittenti (fotovoltaico ed eolico).

Fra tutte le tipologie di batterie disponibili sul mercato quella che attualmente mostra la maggiore diffusione per applicazioni in veicoli elettrici e sistemi di accumulo è costituita dalle Li-ione: entro il 2025, il mercato globale delle batterie agli ioni di litio per le auto elettriche potrebbe raggiungere i 40-55 miliardi di euro/anno. Il mercato europeo potrebbe crescere da circa 450 milioni di euro/anno (2017) a 3-14 miliardi di euro/anno (2025). Nel lungo termine, il mercato globale può superare i 200 miliardi di euro/anno. Per attingere ad esso, l'Europa dovrebbe espandere ulteriormente la propria base manifatturiera e sostenere la competitività della sua **industria**.

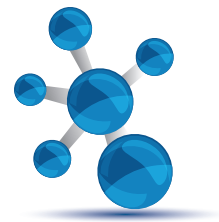
Attualmente i principali produttori di batterie sono Paesi asiatici (Cina, Corea e Giappone) e EU e USA ne sono i principali importatori. La EU sta sviluppando delle strategie di emancipazione dal mercato asiatico con programmi dedicati quali quelli della **European Battery Alliance** che mira a rendere l'Europa un leader mondiale nella produzione sostenibile di batterie.

Un punto critico di questa strategia di sviluppo risiede nell'approvvigionamento delle materie prime che servono alla produzione di batterie.

Se infatti consideriamo i costituenti di una batteria Li-ione questi includono differenti elementi che, al momento, nella EU sono considerati "critici", ovvero fondamentali per lo sviluppo economico dell'EU ma con forti rischi di approvvigionamento in quanto soggetti a monopoli produttivi in Paesi extra EU. Fra questi **elementi critici** nell'ultima lista emanata nel 2020 sono inclusi degli elementi chiave per la produzione di Li-ione ovvero cobalto, litio e grafite.

Dalle considerazioni sopra riportate relative alle prospettive di espansione e alla mancanza di fonti interne di materie prime, emerge chiara la necessità per la EU di sviluppare delle politiche produttive nel comparto batterie che siano fortemente connesse con il riciclo delle stesse. Infatti, le batterie stesse, una volta arrivate a fine vita, diventano una risorsa disponibile sul territorio europeo per la produzione di nuove batterie Li-ione. Si pensi ad esempio che un minerale da cui tipicamente si estrae cobalto presenta un contenuto di metallo pari a 0,01-0,06%, mentre una batteria Li-ione presenta contenuti di questo metallo pari al 12-15% [1].

Si tratta dell'idea di Urban Mining, ovvero dell'insieme di procedure di raccolta differenziata e trattamento con cui è possibile ottenere da rifiuti (batterie a fine vita) delle materie prime definite secondarie da re-introdurre nel circuito produttivo. Lo Urban Mining è una chiara espressione di quella nuova filosofia pro-



duttiva denominata Economia Circolare che propone il passaggio da uno schema produttivo lineare (*take, make and dispose*) a uno schema appunto circolare di trattamento dei rifiuti e re-immissione nella filiera produttiva.

Al fine di favorire politiche di gestione dei rifiuti in grado di garantire il recupero di materie prime secondarie, la Comunità Europea ha emanato una direttiva *ad hoc* per lo smaltimento delle batterie: la **Battery Directive**. In questa normativa si identificano target di raccolta per le batterie portatili e percentuali di riciclo dei processi che i differenti Stati membri devono sviluppare per il trattamento di questi rifiuti. Alla fine del 2020 la Comunità Europea ha emanato una proposta di adeguamento della direttiva denominata **Battery Regulation**, in cui si introducono le batterie Li-ione come classe di batterie per cui sono definiti specifici tassi di riciclo di elementi quali Co, Ni, Cu, Li, e che devono essere prodotte con contenuti minimi di materiali riciclati, evidenziando l'accresciuta sensibilità nei confronti di questa tipologia di batterie e delle materie prime critiche in esse contenute.

In questo panorama si identifica, quindi, tutta una serie di condizioni al contorno favorevoli per il riciclo delle batterie Li-ione: l'EU vuole investire in questo settore per emanciparsi dai produttori stranieri e quindi servono materie prime che possono essere recuperate dalle stesse batterie di cui siamo importatori. Il tutto sotto il cappello di una normativa che incentiva la raccolta differenziata e il riciclo di materie prime critiche dalle batterie litio ione a fine vita.

Nonostante le premesse, la situazione in termini di numeri è ancora lontana dall'essere ottimale. Al momento non sono disponibili dati ufficiali sulle **quantità di batterie Li-ione riciclate**, tuttavia i dati di raccolta mostrano che come media europea solo il 45% delle batterie immesse sul mercato viene raccolto a fine vita (in Italia la percentuale scende al 36%).

Una statistica a livello mondiale mette in evidenza che solo il 10% delle batterie Li-ione immesse sul mercato viene propriamente riciclata e il 90% di questo 10% viene riciclata in Asia e prevalentemente in Cina, dove sono concentrati anche i principali produttori che possono utilizzare le materie prime secondarie ottenute. Sembra valere il paradigma che chi produce, ricicla e quindi, per innescare il percorso virtuoso dell'economia circolare nel comparto batte-

rie europeo, è necessario sviluppare simultaneamente il relativo settore manifatturiero.

Questo è sicuramente un primo passaggio ma probabilmente ulteriori sforzi andranno fatti anche nello sviluppo dei processi di trattamento di batterie a fine vita per garantire che il "corto circuito" dell'economia circolare avvenga veramente, ovvero ciò che è recuperato dai rifiuti possa essere reimmesso nel circuito produttivo.

Questo aspetto apparentemente scontato costituisce, invece, un punto fondamentale anche relativamente alla tipologia di processo da utilizzare per il trattamento delle batterie.

Attualmente per il trattamento di questi rifiuti sono generalmente utilizzati processi definiti pirometallurgici. I processi pirometallurgici sono effettuati ad alte temperature (fino 1500 °C) e consistono in fusione, riduzione e smiscelamento dei metalli in due fasi: una fase ridotta (lega metallica) e una fase ossidata (scoria). I metalli più nobili come il Co e il Ni si concentrano nella fase metallo dando una lega, mentre quelli meno nobili come il Li finiscono nella scoria. Essendo il processo ad alta temperatura tutti i non metalli (come la grafite) sono combusti e persi. Quindi per vincoli di natura termodinamica, i processi pirometallurgici consentono di recuperare in forma di lega metallica solo i metalli più nobili presenti nelle batterie. Tralasciando tutte le problematiche connesse con gli impatti ambientali di un processo pirometallurgico, si evidenzia un'ulteriore forte criticità per la realizzazione del "corto circuito" di cui sopra fra processi di trattamento di rifiuti e re-immissione di materie prime nella filiera produttiva. Consideriamo ad esempio il cobalto, che è il metallo più costoso con cui si realizzano le batterie Li-ione ad alte prestazioni per l'elettronica. Questo elemento è presente nelle batterie in forma di ossido, mentre il processo pirometallurgico lo recupera come metallo in forma ridotta evidenziando un "nonsense" energetico: nel processo pirometallurgico si spende tanta energia per fondere la carica e ridurre i metalli, ma, nel caso delle batterie, questi metalli devono essere utilizzati in forma ossidata! Come punto di forza i processi pirometallurgici non richiedono pretrattamenti delle batterie che possono quindi essere alimentate anche integre al forno e si basano su tecnologie metallurgiche consolidate che permettono di riciclare i metalli a più alto valore. Attualmente esi-

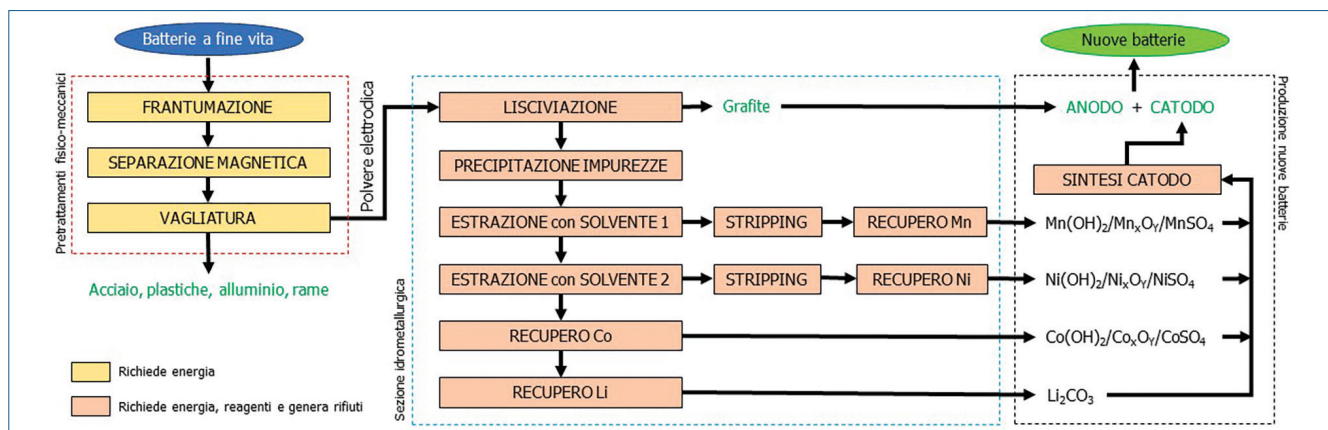


Fig. 1 - Schema a blocchi di un processo idrometallurgico convenzionale per il trattamento di batterie litio ione a fine vita

stano differenti processi pirometallurgici su scala industriale quali ad esempio quello di Umicore [2].

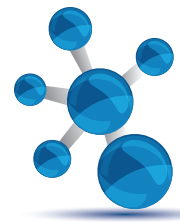
Un approccio alternativo è quello idrometallurgico (ovvero in acqua) in cui a temperature, in genere entro i 100 °C, si dissolvono i metalli dei componenti elettrodici che poi devono essere separati attraverso operazioni tipiche quali precipitazione, estrazione con solvente e cristallizzazione. Questi processi sono in grado di garantire il riciclo di ogni componente della batteria nella forma di sali e ossidi direttamente riutilizzabili per la produzione di nuove batterie [3]. Di contro, i processi idrometallurgici richiedono il pretrattamento delle batterie per separare la polvere elettrodica e lo sviluppo di un sistema articolato di operazioni di purificazione e separazione che si complica quanto più la polvere elettrodica è chimicamente eterogenea. Le operazioni idrometallurgiche consentono però, in linea di principio, di recuperare tutto il valore delle batterie in condizioni operative meno energivore di quelle pirometallurgiche. Ad oggi tuttavia non sono noti impianti industriali di trattamento idrometallurgico di batterie litio ione, perché la complessità del processo ne limita la fattibilità economica anche in relazione ai volumi di raccolta ancora limitati.

L'eterogeneità del materiale da trattare nella sezione idrometallurgica (concentrato di polvere elettrodica) è figlia, da un lato, dell'eterogeneità intrinseca dei materiali catodici utilizzati nelle batterie Li-ione (inizialmente solo ossidi di Co, più recentemente ossidi a stechiometria varia contenenti Co, Ni, Mn e Al) e, dall'altra, del pretrattamento fisico necessario per separare la polvere elettrodica dall'involucro esterno

(in genere acciaio) e dai portacorrente interni (strati di Al e Cu).

Come esempio della complessità che il processo può raggiungere per la separazione di tutti gli elementi presenti in una batteria Li-ione si riporta lo schema a blocchi (Fig. 1) ottimizzato dal gruppo di ricerca di Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici (TSPC) del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Roma La Sapienza [4].

Il processo include il pretrattamento meccanico delle batterie Li-ione (effettuato in impianto pilota) e separazioni fisiche per la separazione della polvere elettrodica dall'involucro esterno in acciaio e dai frammenti grossolani di rame e alluminio. La polvere elettrodica (costituita da materiali elettrodici e impurezze di Fe, Al e Cu) è inviata alla sezione idrometallurgica in cui tutti i metalli contenuti sono disciolti mediante lisciviazione con acidi minerali, mentre la grafite rimane come residuo solido da riciclare per la produzione di nuovi anodi. La liscivia contenente i metalli disciolti è quindi sottoposta a differenti operazioni per la separazione dei metalli provenienti dai materiali elettrodici (Mn, Ni, Co) e dalle impurezze (Fe, Al, Cu). La separazione dei metalli richiede una sequenza di operazioni unitarie quali la precipitazione chimica e l'estrazione con solvente utilizzando differenti estraenti organici. Mediante un circuito ottimizzato è possibile separare i metalli in differenti correnti: Fe, Al e Cu sotto forma di un fango di precipitazione, Mn in soluzione, Co in soluzione, Ni in soluzione e Li e Na insieme in soluzione. Il target primario del processo è il Co, che può essere recuperato come sale o idrossido. In modo analogo è possibile separare il Ni. Na e Li richiedono



una separazione tramite cristallizzazione e successiva precipitazione. Il processo include il recupero del fango metallico e della soluzione di Mn per la produzione di nanoferriti magnetiche utilizzabili come materiale adsorbente per il refining delle stesse acque reflue dell'impianto. Considerando questo schema di processo si possono stimare le apparecchiature necessarie e quindi il costo dell'impianto e dell'energia e dei reattivi necessari al suo funzionamento. L'analisi economica preliminare ha messo in evidenza che un processo di questo tipo non è sostenibile economicamente considerando l'attuale volume di batterie litio ione a fine vita (si stima che in Italia siano raccolte circa 3.000 t/a di Li-ione, considerando l'ultimo dato di batterie portatili immesse sul mercato in Italia pari a 25.000 t, un market share per le batterie litio ione pari al 37% e il tasso di raccolta nazionale pari al 36%).

La conclusione principale di questa esperienza è quindi la necessità di sviluppare processi semplici (ovvero economici) per matrici complesse al fine di garantirne la sostenibilità e quindi la realizzazione in piena scala.

Per attuare questo risultato è necessario un cambio di visione: smettere di pensare che le batterie possano fornire, mediante un processo di riciclo, i sali e gli ossidi utilizzati per la produzione dei materiali elettrodici necessari per fare nuove batterie. Viceversa, bisogna iniziare a pensare alla polvere elettrodica ottenuta dalle batterie a fine vita come qualcosa di cui assecondare la composizione per fare materiali nuovi. Sfruttare quindi la composizione eterogenea per produrre materiali complessi nuovi e ad alto valore aggiunto pronti per il mercato.

In questa ottica, un processo promettente per il riciclo di batterie Li-ione è quello che prevede la sintesi diretta di nuovi materiali catodici a partire dal rifiuto evitando, quindi, tutti i numerosi passaggi di separazione e purificazione necessari per l'ottenimento dei singoli metalli come sali ad elevata purezza. I pretrattamenti meccanici e fisici per la separazione della polvere elettrodica contenente i metalli sono comuni a quelli indicati per il processo idrometallurgico convenzionale. In un nostro recente lavoro [5], la frantumazione è stata eseguita in un mulino criogenico al fine di evitare l'accen-

sione dei solventi organici durante la **frantumazione**. Anche l'estrazione dei metalli tramite lisciviazione e la purificazione della liscivia da rame e ferro possono seguire lo stesso approccio descritto in precedenza. A questo punto la soluzione risultante contenente tutti i metalli target (Co, Ni, Mn) viene impiegata per la sintesi dei precursori utili alla produzione dei materiali catodici. In particolare, la concentrazione dei metalli presenti nella soluzione ottenuta in seguito alla lisciviazione può essere corretta per ottenere la stechiometria desiderata. La soluzione è quindi impiegata per co-precipitazione dei metalli al fine di ottenere il precursore $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$ ($x+y+z=1$). Il materiale catodico a base di ossido misto di Ni, Mn, Co (NMC) è ottenuto in seguito alla reazione allo stato solido ad elevata temperatura tra il precursore e una fonte di litio, in genere Li_2CO_3 . Il materiale catodico così ottenuto può essere utilizzato per assemblare nuovi dispositivi come evidenziato nel **video** proposto dal gruppo di ricerca TSPC nell'ambito delle attività del progetto **LIBAT** (Recycling of primary Lithium Battery by mechanical and hydrometallurgical operations) cofinanziato dalla Comunità Europea nella call LIFE per la dimostrazione di un processo idrometallurgico di trattamento di batterie Li primarie.

In Fig. 2 è riportato lo schema del processo di riciclo proposto da cui si evince la notevole semplificazione rispetto al processo convenzionale riportato in Fig. 1 e che permette di ottenere catodi NMC, attualmente predominanti nel mercato delle batterie litio ione.

Un'ulteriore innovazione del processo sopra riportato ha previsto la sintesi di materiali nanostrutturati per applicazioni in dispositivi di accumulo di energia avanzati. In particolare, sono stati sintetizzati elettrodi

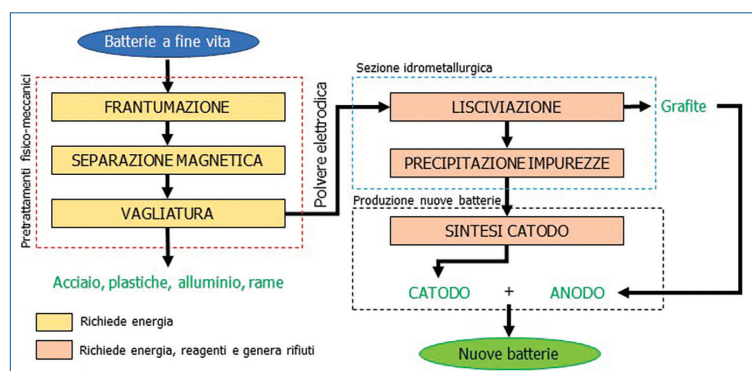


Fig. 2 - Schema a blocchi di un processo idrometallurgico innovativo per il trattamento di batterie litio ione a fine vita

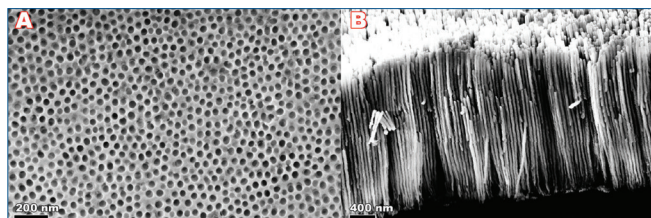


Fig. 3 - (A) Template di ossido di alluminio ottenuto per anodizzazione di alluminio metallico; (B) nanowires ottenuti per elettrodeposizione all'interno dei pori dei template e successiva rimozione selettiva del template

a base di nanowires dei metalli contenuti nelle batterie litio ione a fine vita. La sintesi dei nanowires è stata eseguita tramite una tecnica di elettrodeposizione in template sviluppata dal gruppo di ricerca (Fig. 3). Gli elettrodi ottenuti sono stati testati in dispositivi di accumulo di potenza ovvero super capacitori [6] e come anodi ad elevata capacità specifica per batterie litio ione [7]. Particolare attenzione è stata rivolta all'effetto della contemporanea presenza dei metalli (Co, Ni, Mn) rispetto ad elettrodi ottenuti da soluzioni sintetiche e costituiti dai singoli metalli. È stato notato come la co-presenza di Co e Ni negli elettrodi ottenuti ne migliora le performance elettrochimiche specie quando gli elettrodi sono stati impiegati in supercapacitori.

L'idea di produrre per via diretta materiali nuovi da utilizzare in dispositivi di accumulo è in procinto di passare dal laboratorio alla fase di validazione su scala prototipale nell'ambito di un progetto cofinanziato dalla Comunità Europea nelle call LIFE. Il progetto denominato **DRONE** (Direct pROduction of New Electrode materials from battery recycling) prevede infatti la produzione di nuove batterie utilizzando un processo di frantumazione crio-meccanica di batterie a fine vita a cui segue un processo idrometallurgico con produzione diretta di precursori di materiali elettrodi poi trasformati e assemblati in batterie.

Concludendo, il sistema EU si sta portando verso una "congiuntura astrale" favorevole all'attuazione di nuove strategie economiche sostanzialmente sostenibili. Le spinte economiche per accaparrarsi un mercato in crescita e le politiche di gestione dei rifiuti, tese non solo a limitare l'inquinamento ma anche a salvaguardare le risorse, prevedono traiettorie di sviluppo sostanzialmente coincidenti e al tempo stesso devianti da sistemi convenzionali di riciclo che non valorizzano realmente le risorse necessarie e al contempo conti-

nuano a danneggiare l'ambiente. In attesa della finalizzazione della Battery Regulation, che dovrà risolvere problemi spinosi inerenti l'End of Waste di sistemi complessi quali quelli delle batterie, il nostro lavoro di ricercatori continua per migliorare le proposte di processi e prodotti. Nuovi spunti arrivano da solventi alternativi quali i Deep Eutectic Solvent [8] completamente innocui dal punto di vista ambientale e in grado di estrarre selettivamente i metalli senza ricorrere ad acidi minerali o a riducenti a cui è associato un forte impatto ambientale. Tra questi ultimi vi è, ad esempio, il perossido d'idrogeno, di per sé innocuo in termini di prodotti di reazione, ma la cui produzione richiede molta energia e l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli critici che determinano, in termini di Life Cycle Assessment, un associato impatto negativo sull'ambiente per i processi che lo utilizzano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Pagnanelli, E. Moscardini *et al.*, *Waste Manag.*, 2017, **60**, 706.
- [2] B. Makuza, Q. Tian *et al.*, *J. Power Sources*, 2021, **491**, 229622.
- [3] Y. Yao, M. Zhu *et al.*, *Chem. Eng.*, 2018, **6**, 13611.
- [4] T.A. Atia, G. Elia *et al.*, *J. Energy Chem.*, 2019, **35**, 220.
- [5] P.G. Schiavi, M. Branchi *et al.*, *Chem. Eng. Trans.*, 2021, **86**, 463.
- [6] P.G. Schiavi, P. Altimari *et al.*, *Energy Chem.*, 2021, **58**, 336.
- [7] P.G. Schiavi, L. Farina *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2019, **319**, 481.
- [8] P.G. Schiavi, P. Altimari *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2021, **417**, 129249.

Process Development for End of Life Li-Ion Batteries

Hydrometallurgical processes are a sustainable alternative for the treatment of end of life Li-ion batteries as a resource of critical raw materials for the emerging European battery manufacturing sector. In terms of process development, the key to the sustainable exploitation of such waste is to "support" its chemical heterogeneity and produce new high-value materials.